

- For more records, click the Records link at page end.
- To change the format of selected records, select format and click Display Selected.
- To print/save clean copies of selected records from browser click Print/Save Selected.
- To have records sent as hardcopy or via email, click Send Results.

Select All
 Clear Selections

Print/Save Selected**Send Results**

Display Selected **Format**
 Free

1. 4/5/1012085044 ****Image available****

WPI Acc No: 1998-501955/199843

XRAM Acc No: C98-151674

Perfume-improving agent for foods, cosmetics etc. -
 comprises 2R, 4S-trans-(+)-carveol

Patent Assignee: SHIONO KORYO KK (DAAB)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 10219272	A	19980818	JP 9744614	A	19970212	199843 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9744614 A 19970212

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 10219272	A	7	C11B-009/00	

Abstract (Basic): JP 10219272 A

A perfume-improving agent consisting of 2R, 4S-trans-(+)-carveol
 represented by the formula (I) is claimed.

USE - The addition of the present perfume-improving agent to foods
 and cosmetics enhances the original perfume or flavour of the material.

Dwg. 0/0

Title Terms: PERFUME; IMPROVE; AGENT; FOOD; COSMETIC; COMPRISE; TRANS;

CARVEOL

Derwent Class: D13; D21; D23; E15

International Patent Class (Main): C11B-009/00

International Patent Class (Additional): A23L-001/22; A23L-001/226;
 A61K-007/46

File Segment: CPI

Derwent WPI (Dialog® File 352): (c) 2002 Thomson Derwent. All rights reserved.

Select All
 Clear Selections

Print/Save Selected**Send Results**

Display Selected **Format**
 Free

© 2002 The Dialog Corporation

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-219272

(43) 公開日 平成10年(1998)8月18日

(51) Int. Cl. ⁶
 C11B 9/00
 A23L 1/226
 A61K 7/46
 // A23L 1/22

識別記号
 315

F I
 C11B 9/00
 A23L 1/226
 A61K 7/46
 A23L 1/22

D (B) 20201020278
 E
 A
 C



審査請求 未請求 請求項の数 5 FD (全7頁)

(21) 出願番号 特願平9-44614

(22) 出願日 平成9年(1997)2月12日

(71) 出願人 000121512
 塩野香料株式会社
 大阪府大阪市中央区道修町3丁目1番6号

(72) 発明者 石原 正和
 大阪府大阪市淀川区新高5丁目17番75号
 塩野香料株式会社大阪工場内

(72) 発明者 中本 英喜
 大阪府大阪市淀川区新高5丁目17番75号
 塩野香料株式会社大阪工場内

(72) 発明者 松山 昭
 大阪府大阪市淀川区新高5丁目17番75号
 塩野香料株式会社大阪工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】香質改善剤

(57) 【要約】

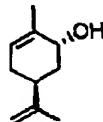
【構成】 2R, 4S-トランス- (+) -カルベオールからなる香質改善剤。

【効果】 本発明の香質改善剤は、香粧品香料組成物に添加すると、フレッシュ感、フローラル感に優れた香質を付与増強でき、食品用香料組成物に添加することにより、トップノートを強調し、フレッシュ感、果汁感に優れた香質香味を付与増強できる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記式 (1)

[化 1]



(1)

で表される 2R, 4S-トランス-(+)-カルペオールからなる香質改善剤。

【請求項2】請求項1記載の2R、4S-トランヌー
(+) -カルペオールからなる香粧品香料用香質改善
剤。

【請求項3】請求項1記載の2R、4S-トランスター、カルボキシルからなる食品香料用香質改善剤

【請求項 4】請求項 2 記載の香粧品香料用香質改善剤が

【請求項 5】 請求項 3 記載の食品香料用香質改善剤が添加されていることを特徴とする食品香料組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、香質改善剤さらに詳しくは香粧品香料用香質改善剤、食品香料用香質改善剤、並びにそれらが添加されていることを特徴とする香粧品香料組成物、食品香料組成物に関する。

[0002]

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】現在市販されている植物由来の天然香料の多くは、原植物の採油部を水蒸気蒸留したり、圧搾して取り出されている。一方、香料成分のあるものは原植物中では配糖体の形（フレーバー前駆体）で存在しており、採油時のpHや温度の影響で糖鎖が切断され、フリーの香料化合物（フレーバー化合物）として得られてくることが知られている。またこの際、pHや温度の影響で糖鎖切断のみならずフレーバー化合物の異性化が生じ、元々存在しないフレーバー化合物が生成してくることもある。これらは時としてオフフレーバーとして働き、天然香料の品質を落とす原因となる。したがって、フレーバー前駆体に関する詳細な研究は、近年の消費者の天然志向や本物志向に答えると同時に、香粧品及び食品の多様化に伴う新しいタイプの優れた香料素材を開発していく上での重要なテーマとなっている。

【0003】ところで、カルペオールは市販のスペアミント、ペパーミント、ディル、セロリー、キャラウェイ等のハーブ類、オレンジ、レモン、グレープフルーツ等柑橘類の果皮や果汁に微量含まれる揮発性成分である。カルペオールは分子内に2個の不斉炭素を含むため、4つの立体異性体が存在する。すなわち、2S, 4R-トランスー(-)体、2R, 4S-トランスー(+)体、2R, 4R-シスー(-)体、及び2S, 4S-シスー(+)体である。

【0004】しかしながら、上記ハープ類や柑橘類の揮発性成分として報告されているカルペオールの立体化学は、ほとんどがシス及びトランスの幾何異性体に関してだけで、それぞれの光学異性体にまで言及しているのは

Bouwmeester等によるディルとキャラウェイ精油中のカルベオールの報告 [J. Agric. Food Chem., (43), 3057-3064, 1995]だけである。彼らはその報告の中で精油中のカルベオールを光学活性なGCカラムを用いて分析し、4つの立体異性体比について言及している。ところが、上記報告ではカルベオールの4つの立体異性体を単離しておらず、それぞれがどの様な香料的特性を有しているかは全く分かっていない。

【0005】本発明で使用される2R, 4S-トランスク- (+) -カルベオールは公知の化合物である。2R, 4S-トランスク- (+) -カルベオールの製造法に関する報告としては、例えば、4R- (-) -カルボンを過酸化水素水で酸化して5, 6-エポキシカルボンとし、このものをヒドラジンで還元的に異性化する方法 [Tetrahedron Let., (36), 7889-7892, 1995]、4S- (+) -カルボンを水素化リチウムアルミニウムで還元して2S, 4S-シス- (+) -カルベオールとし、このものの水酸基を光延反応で反転させる方法 [Tetrahedron Let., (36), 7889-7892, 1995]が提案されている。

【0006】しかしながら、上記提案においても、2R, 4S-トランヌー(+)カルペオールの合成方法が開示されているのみで、該化合物の香気香味特性ならびに該化合物を調合香料の素材として用いることなどについて、全く言及されていない。

用を有していることは、全く未知であった。

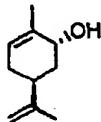
【0008】本発明者等は様々な天然植物精油中に含まれるカルペオールの立体化学を光学活性なGCカラム(ChromPack社、Chirasil-DEX CB)等を用いて精査した結果、ミント系精油に含まれるカルペオールはトランス、シス体ともに4R一体が主成分であるが、市販の柑橘油に含まれるカルペオールはトランス、シス体ともほとんどがラセミ体であることを発見した。さらに柑橘油に含まれる4種類のカルペオールの内、2R、4S-トランス体を除く3つの立体異性体は元々存在していた2R、4S-トランス体の配糖体が採油工程中にpH、温度の影響を受けて糖鎖が切断、異性化した結果生じたものであることをついた。また、合成した4つのカルペオール立体異性体の香料化学的な評価の結果、2R、4S-トランス-(+)-カルペオールだけが強いインドール様、柑橘様の匂いと果汁的な香味を有しており、他の3つの立体異性体はミント様の匂いを有していることを発見した。すなわち、市販されている天然の柑橘油や柑橘エッセンス油には柑橘にはむしろオフフレーバーとなる2S、4R-トランス、2S、4S-シス、及び2R、4R-シス体が含まれていることも見いだした。

【0009】そして、2R、4S-トランス-(+)-カルペオールを様々なタイプの合成調合香料や天然香料からなる香粧品香料組成物や食品用香料組成物に添加することにより、フレッシュ感、フローラル感に優れた香質(香気の質)を付与増強させ、又は、トップノートを強調し、フレッシュ感、果汁感に優れた香質(香気香味の質)を付与増強させることを見出して本発明を完成するに至った。

【0010】したがって、本発明の目的はカルペオールの4つの立体異性体の内、2R、4S-トランス-(+)-カルペオールのキャラクターを利用して従来の香粧品香料組成物に添加することにより、香気の質を改善(改良、強化)するための香粧品香料用香質改善剤及び食品香料組成物に添加することにより、その香気香味の質を改善(改良、強化)するための食品香料用香質改善剤、並びにそれらが添加されていることを特徴とする香粧品香料組成物、食品香料組成物を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記式(1)【化2】



(1)

で表される2R、4S-トランス-(+)-カルペオールからなる香質改善剤、さらに詳しくは香粧品香料用香質改善剤、食品香料用香質改善剤、並びにそれらが添加されていることを特徴とする香粧品香料組成物、食品香

10

20

30

40

50

料組成物である。本発明の香質改善剤とは、例えば香粧品香料組成物に添加することにより、フレッシュ感、フローラル感に優れた香質(香気の質)を付与増強させ、また、食品用香料組成物に添加することにより、トップノートを強調し、フレッシュ感、果汁感に優れた香質(香気香味の質)を付与増強させるものである。

【0012】本発明の2R、4S-トランス-(+)-カルペオールは、天然物から抽出して得る事もできるし、また生化学的合成法及び化学的合成法により得る事もできる。その中でも、純度良く多量に取得できる事などから化学的合成法を用いる事が好ましい。化学的合成法としては、前記[Tetrahedron Let., (36), 7889-7892, 1995]記載の方法が好ましく挙げられる。本発明の2R、4S-トランス-(+)-カルペオールの純度は高い方が好ましいが、本発明の効果を奏する限りの純度を有しておればよい。即ち、カルペオール異性体混合物中の2R、4S-トランス-(+)-カルペオールの含有率は、約50% (重量%、以下同様) 以上ならば他の3つの立体異性体をどの様な割合で含んでいても効果が頭れる。前記含有率は約70%更には約90%以上がより好ましい。前記化学的合成法に準じて合成したものは、含有率94%以上(光学純度90%以上)の高純度のものが合成できる。従って、例えば前記含有率が70%以上のものを得るためには、前記高純度品と、天然物中に存在するラセミ体等を適宜混合することもできる。

【0013】本発明の2R、4S-トランス-(+)-カルペオールからなる香質改善剤は、各種の合成香料、天然香料等と良く調和する。本発明の香質改善剤を香粧品香料組成物に添加することにより、フレッシュ感、フローラル感に優れた香質(香気の質)を付与増強し、また、食品用香料組成物に添加することにより、トップノートを強調し、フレッシュ感、果汁感に優れた香質(香気香味の質)を付与増強できる。前記香粧品香料組成物の中でも、フローラル、フルーティー、シトラス系香料組成物において、前記効果が頭著に生じ、また前記食品香料組成物の中でも、柑橘、トロピカルフルーツ、フローラル系香料組成物において、前記効果が頭著に生じるので好ましい。

【0014】前記香料組成物において、2R、4S-トランス-(+)-カルペオールと混合させる成分としては公知の合成香料、天然香料等がある。例えば、アルコール類(ペントノール、ヘキサノール、シス-3-ヘキセノール、1-オクテン-3-オール、リナロール、ゲラニオール、シトロネロール、メントール、ターピネオール、ペリラアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、シンナミルアルコール、ネロリドール、ファルネソール、セドロール、フルフリルアルコール)、フェノール類(フェノール、ジメチルフェノール、グアヤコール、アニスアルコール、チモール)、アルデヒド類(オクタナール、デカナール、2-トランス

5
-ヘキセナール、2, 6-ノナジエナール、2, 4-デカジエナール、シトラール、シトロネラール、ペリラアルデヒド、ヒドロキシシトロネラール、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、アニスアルデヒド、シンナミックアルデヒド、バニリン、5-メチルフルフラール)、ケトン類(2-ヘプタノン、2-ノナノン、メチルヘプテノン、カルボン、メントン、ヌートカトン、イオノン、アセトフェノン、マルトール)、カルボン酸類(プロピオン酸、デカン酸、ミリスチン酸、バルミチン酸、オレイン酸、リノール酸、ゲラン酸、シンナミック酸)、エステル類(エチルレブリネート、エチルヘキサノエート、メチルシンナメート、メチルジャスモネート、メチルジヒドロジャスマネート、リナリルアセテート、ゲラニルアセテート、ターピニルアセテート、メンチルアセテート、シンナミルアセテート、フェニルエチルアセテート、メチルN-メチルアンスラニレート、γ-ウンデカラクトン、δ-デカラクトン、δ-ドデカラクトン)、エーテル類(リナロールオキシド、ローズオキシド、アニソール)、S, N化合物類(ピラジン、メチルピラジン、ジメチルピラジン、アセチルピラジン、ビペリジン、ピリジン、2-アセチルピリジン、メタンチオール、フランチオール、2-メチル-3-フランチオール、ジメチルスルフィド、ジメチルジスルフィド)、天然香料(レモン油、グレープフルーツ油、オレンジ油、マンダリン油、ベルガモット油、イランイラン油、ラベンダー油、ナツメグ油)等が挙げられる。

【0015】前記2R, 4S-トランス-(+)-カルベオールの香料組成物への添加量(配合量)は、その目的あるいは香料組成物の種類によっても異なるが、例えば、香料組成物の全体量に対して0.001%~20%程度の範囲を示すことができる。高濃度の場合は、その非常に強力なインドール様の匂いのため、0.001%~5%が好ましい。尚、添加の方法、時期等は、特に限定されず、例えば調製された各種タイプの香料組成物に添加しても良いし、また香料組成物の調製時に添加しても良い。

第1表

化合物
2R, 4S-トランス-(+)-カルベオール
2S, 4R-トランス-(-)-カルベオール
2S, 4S-シス-(+)-カルベオール
2R, 4R-シス-(-)-カルベオール

上記に示すように、2R, 4S-トランス-(+)-カルベオールだけが拡散性の高い、果汁感のある柑橘様の匂いを有しており、他の3つの異性体はミント様の匂い

【0016】本発明の香質改善剤を使用した香粧品香料組成物は、香粧品類、飲食品類、保健衛生材料、医薬品などに用いることができる。例えば、シャンプー類、ヘアクリーム類、ヘーカラー類、ポマード類、他の毛髪用化粧品類；香水、コロン、クリーム、乳液、化粧水、ファンデーション、口紅、その他の化粧品類などにフレッシュ感、フローラル感に優れたユニークな香気を付与する事ができる。即ち、また、例えば、果汁飲料類、炭酸飲料類、果実酒、乳飲料類のごとき飲料類；アイスクリーム類、シャーベット類、アイスキャンディー類のごとき冷菓類；和洋菓子類、チューインガム類、ジャム類、パン類、コーヒー、ココア、紅茶、お茶のごとき嗜好品類；和風スープ類、洋風スープ類のごときスープ類；風味調味料、各種インスタント飲料乃至食品類、各種スナック食品類などに、トップノートを強調し、フレッシュ感、果汁感に優れたユニークな香気香味を付与する事ができる。また、歯磨き、口腔洗浄剤のごとき、さらにまた、洗濯用洗剤類、消毒用洗剤類、室内芳香剤その他各種の保健・衛生材料類；医薬品の服用を容易にするための矯味、賦香剤などの保健・衛生医薬品類などに、それぞれ前記のユニークな香気を付与できる。尚、本発明にいう香粧品香料用香質改善剤、香粧品香料組成物及び食品香料用香質改善剤、食品香料組成物における食品とは、通常の食品以外に歯磨き、口腔洗浄剤、医薬品の服用を容易にするための矯味、賦香剤ごとき口の中に入れる商品のことを含み、同じく香粧品とは、通常の香粧品以外に洗濯用洗剤類、消毒用洗剤類、室内芳香剤のごとき口の中に入れない香り商品のことを含むものとする。

30 【0017】

【実施例】以下、実施例によりこの発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれにより制限されるものではない。

【参考例1】下記のカルベオール立体異性体を合成してそれらの匂い特性を評価したところ、以下の結果が得られた。

匂い表現

力強い、インドール様、
柑橘様、果汁的
軽くて柔らか、
スペアミント様
スパイシー、クール
ペパーミント様
重くて刺激的、
スペアミント様

を有していることを発見した。

【0018】実施例1

50 2R, 4S-トランス-(+)-カルベオールはアニマ

ルームスク様のインドール的なトーンを有していること

7

から、ジャスミンベース中でその効果を比較した。

第2表

配合成分	実施例1	比較例1
ベンジルアセテート	25.0	25.0
リナロール	5.0	5.0
オイゲノール	1.5	1.5
シス-ジジャスモン	2.5	2.5
γ-ウンデカラクトン	1.0	1.0
メチル ジヒドロジャスモネット	10.0	10.0
シス-3-ヘキセニル ベンゾエート	2.0	2.0
イランイラン オイル エクストラ	5.0	5.0
イソフィトール	17.0	17.0
メチル N-アセチルアンスラニレート	1.0	1.0
香粧品香料用香質改善剤(含有率80%)	2.0	-
インドール	-	2.0
ベンジル ベンゾエート	28.0	28.0
合計	100.0	100.0

【0019】実施例1の香粧品香料組成物と香粧品香料用香質改善剤2R, 4S-トランス-(+)-カルベオールをインドールに置き換えた比較例1の香粧品香料組成物とを専門パネラー5人で比較した。その結果、5人全員が実施例1の香料組成物は比較例1の香料組成物に比べて、軽く、フレッシュで咲いているみずみずしいフ

ローラル感を表現していると評価した。

【0020】実施例2

2R, 4S-トランス-(+)-カルベオールはシトラスフローラルなトーンを有していることから、シトラス調オーデコロンを調製し、その効果を比較した。

第3表

配合成分	実施例2	比較例2
ベルガモット シンセティック	40.0	40.0
レモンオイル シンセティック	10.0	10.0
シトラール	2.0	2.0
ジャスミンベース	4.0	4.0
バジルオイル	0.5	0.5
ナツメグオイル	1.5	1.5
ラベンダーオイル	10.0	10.0
クマリン	0.5	0.5
α-イソメチルヨノン	3.5	3.5
パチョリオイル	1.0	1.0
アブソリュート オークモス	0.1	0.1
ガラクソリッド 50 (IFF社)	15.9	15.9
アセチルセドレン	10.0	10.0
香粧品香料用香質改善剤(含有率60%)	1.0	-
D E P	-	1.0
合計	100.0	100.0

【0021】実施例2の香料組成物と香粧品香料用香質改善剤をD E Pに置き換えた比較例2の香料組成物とを専門パネラー5人で比較した。その結果、5人全員が実施例2の香料組成物は比較例2の香料組成物に比べて、シトラスなフレッシュ感とフローラル感が明らかに高められたと評価した。

【0022】実施例3

市販のオレンジエッセンス油 (Tastemaker社製) に食品香料用香質改善剤2R, 4S-トランス-(+)-カル

ベオール(含有率74%)を1%添加してその香質(香気と香味)を専門パネラー8人で元のオレンジエッセンス油と比較した。その結果、8人全員が食品香料用香質改善剤を加えた被検品はオレンジの瑞々しいトップノートとフレッシュ感、果汁感が強調され格段に優れていることを認めた。

【0023】実施例4

食品香料用香質改善剤2R, 4S-トランス-(+)-カルベオールは柑橘様のフレッシュで果汁感に優れた匂

いを有していることから、グレープフルーツフレーバー

用のエンハンサーベース 1 及び 2 を調製した。

第4表

配合成分	ベース 1	ベース 2
エチル アセテート	3. 0	3. 0
エチル ブチレート	6. 0	6. 0
エチル ヘキサノエート	6. 0	6. 0
ゲラニル アセテート	1. 0	1. 0
オクタナール	8. 0	8. 0
デカナール	14. 0	14. 0
シトロネラール	2. 0	2. 0
<u>リナロール</u>	3. 0	3. 0
<u>ヘキサノール</u>	8. 0	8. 0
<u>シス-3-ヘキセノール</u>	14. 0	14. 0
<u>ゲラニオール</u>	1. 0	1. 0
ヌートカトン	30. 0	30. 0
食品香料用香質改善剤 (含有率 74%)	4. 0	-
合計	100. 0	96. 0

上記で調製したグレープフルーツエンハンサーベース 1 及び 2 を用いてグレープフルーツエッセンスを調製し、

第5表

配合成分	実施例 4	比較例 3
グレープフルーツ油含水アルコール抽出物	900	900
グレープフルーツテルペンレス油	2	2
グレープフルーツエンハンサーベース 1	1	-
グレープフルーツエンハンサーベース 2	-	1
95% エタノール	97	97
合計	1000	1000

【0024】その結果、8人全員が実施例 4 の香料組成物を賦香した飲料は、比較例 3 の香料組成物を賦香したものに比べてグレープフルーツの瑞々しいトップノートとフレッシュ感が強調され、口に含んだ時の果汁感が格段に優れていることを認めた。

第6表

配合成分	実施例 5	比較例 4
グレープフルーツ油 (U.S.A.)	830	830
グレープフルーツテルペンレス油	50	50
グレープフルーツジュースフレーバー	100	100
グレープフルーツエンハンサーベース 1	20	-
グレープフルーツエンハンサーベース 2	-	20
合計	1000	1000

【0026】その結果、8人全員が実施例 5 の香料組成物を賦香したキャンディーは、比較例 4 の香料組成物を賦香したものに比べてグレープフルーツの瑞々しいトップノートとフレッシュ感が強調され、口に含んだ時の果汁感が格段に優れていることを認めた。

【0027】発明の効果

本発明者等は各種の天然植物精油中に含まれるカルペオールの立体化学を詳細に研究し、特に柑橘油に含まれるカルペオールの内、2R, 4S-トランス体を除く3つの立体異性体は元々存在していた2R, 4S-トランス

30

【0025】実施例 5

実施例 4 で調製したグレープフルーツエンハンサーベース 1 及び 2 を用いて製菓用グレープフルーツオイル香料を調製し、キャンディーに 0.2% ずつ賦香して専門パネラー 8 人でその効果を比較した。

実施例 5	比較例 4
830	830
50	50
100	100
20	-
-	20
1000	1000

体の配糖体が採油工程中に糖鎖が切断、異性化した結果生じたものであることをつきとめると共に、4種のカルペオール立体異性体を純度よく合成しそれらの香料化学的な評価の結果、2R, 4S-トランス- (+) -カルペオールだけが、他の 3 つの立体異性体とは異なる特徴的な香氣を有する事を見いだし、これら膨大なる研究を背景として、更に 2R, 4S-トランス- (+) -カルペオールだけが下記に示す特徴的な香質改善効果を有することを見いだしたものである。即ち、本発明の香質改善剤は、例えば香粧品香料組成物に添加することによ

50

り、フレッシュ感、フローラル感に優れた香質（香気の質）を付与増強させ、また、食品用香料組成物に添加することにより、トップノートを強調し、フレッシュ感、果汁感に優れた香質（香気香味の質）を付与増強させる事のできる優れたものである。また、本発明の香粧品香

料組成物は、香粧品に使用することにより、フレッシュ感、フローラル感に優れた香気を香粧品に付与する事ができ、また、本発明の食品用香料組成物は食品に使用することにより、トップノートを強調し、フレッシュ感、果汁感に優れた香気香味を食品に付与する事ができる。

フロントページの続き

(72)発明者 川合 哲夫

大阪府大阪市淀川区新高5丁目17番75号
塩野香料株式会社大阪工場内

(72)発明者 米谷 健

大阪府大阪市淀川区新高5丁目17番75号
塩野香料株式会社大阪工場内

(72)発明者 平本 政人

大阪府大阪市淀川区新高5丁目17番75号
塩野香料株式会社大阪工場内